

PAT-NO: JP403188241A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03188241 A

TITLE: SINTERED PERMANENT MAGNET MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: August 16, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIROZAWA, SATORU

TOKUHARA, HIROKI

MAKITA, AKIRA

INT-CL (IPC): C22C038/00, C22C033/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the corrosion resistance of a magnet without deteriorating its characteristics by forming the sintered permanent magnet material of specified at% of rare earths, Cu, Al, halogens, Fe and Co.

CONSTITUTION: A sintered permanent magnet material is incorporated with, by atom, 13 to 16% rare earths, R. R denotes Pr, Nd, Dy, Tb and impurity rare earths, and they have the relationship in inequality I with one another. Furthermore, 6 to 9% B, 0.01 to 0.5% Cu, 0.1 to 2% Al and 0.01 to 1.0% X are incorporated thereto. X denotes at least one kind among F, Cl, Br and I. Moreover, 75.5 to 81% Fe and Co are incorporated thereto. Both have the relationship in inequality II. In this way, the deterioration of the deflective strength of a magnet when exposed to high temp. high humidity environments can be improved.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-188241

⑤ Int. Cl.⁵C 22 C 38/00
33/02

識別記号

3 0 3 D
H

庁内整理番号

7047-4K
7619-4K

④ 公開 平成3年(1991)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑥ 発明の名称 焼結永久磁石材料およびその製造方法

② 特 願 平1-326479

② 出 願 平1(1989)12月15日

⑦ 発 明 者 広 沢 哲 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑦ 発 明 者 徳 原 宏 樹 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑦ 発 明 者 榎 田 顕 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑦ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中心区北浜4丁目7番19号

⑦ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

焼結永久磁石材料およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1

希土類R 13at%~16at%、

但し、RはPr、Nd、Dy、Tbおよび不純物し
て含まれる他の希土類であり、 $0.8 \leq (\text{Pr} + \text{Nd} + \text{Dy} + \text{Tb}) / \text{R} \leq 1.0$

B 6at%~9at%、

Cu 0.01at%~0.5at%、Al 0.1at%~2at%、

X 0.01at%~1.0at%、

但し、Xはハロゲン元素F、Cl、Br、Iのうち
少なくとも1種

FeおよびCo 71.5at%~81at%

但し、 $0 \leq \text{Co} / (\text{Fe} + \text{Co}) \leq 0.4$

からなる焼結永久磁石材料。

2

ハロゲン元素Xの80%以上が、焼結体中のNdに富
む粒界析出相に含有されることを特徴とする請求
項1記載の焼結永久磁石材料。

3

合金粉末の粉碎時に、LiXの形でXを添加し、得ら
れた合金粉末を、磁界中で加圧、成形し、焼結し
て得られた焼結体を熱処理することを特徴とする
請求項1または2記載の焼結永久磁石材料の製造方
法。

4

微粉碎を完了した合金粉末に、LiXの形でXを添加
混合した後、磁界中で加圧、成形し、焼結して得
られた焼結体を熱処理することを特徴とする請求
項1または2記載の焼結永久磁石材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、高い磁石特性を有するFe-B-R系焼
結永久磁石材料の耐食性を向上させた組成からな
る焼結永久磁石材料とその製造方法に係り、Cu、
Al、ハロゲン元素を必須元素として、組成的に材

料自体の耐食性を向上させ、材料表面に設けた耐食性膜の耐剥離性を向上させ、特に、厚みの薄い磁石材料の抗折力の低下を防止した高耐食性Fe-B-R系焼結永久磁石材料とその製造方法に関する。

背景技術

永久磁石材料は一般家庭の各種電器製品から、自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺端末機まで、幅広い分野で使われる極めて重要な電気・電子材料の一つである。

近年の電気・電子機器の高性能化・小型化の要求に伴い、永久磁石もまた高性能化が求められている。従来はこのような要求に応える永久磁石として希土類コバルト磁石が知られていたが、希土類コバルト磁石は希土類として、希土類鉱石中にあまり含まれておらず、高価なSmを多量に必要とし、またCoを50~60wt%も必要としていた。

出願人は先に、資源的に稀少で高価なSmやCo必須とせず、かつ希土類元素として、希土類鉱石中に含まれているNdやPrのような軽希土類元素を中心元素とし、さらに鉄とボロンを用いることに

これはどのような表面処理でも完全無欠ではなく、表面被膜に微少な空孔やピンホールが存在し、そこから水や水蒸気、酸素が磁石の表面まで侵入することにより、希土類元素や鉄の錆が生成されることによる。

すなわち、錆が生成されるため、表面被膜が破れたり、浮き上ることにより、表面被膜の剥離に到り、磁石の特性が劣化したり、剥離した被膜や錆が電子機器の機能を阻害する。

また、高温多湿の環境下では水分子が被膜を透過するため磁石中のNdに富む粒界相が水酸化物に変じて結晶粒が離脱し、水酸化に伴う粒界相の体積膨張のため、クラックが発生し、腐食が次々に内部へ進行し、用途によって厚みが薄い磁石では抗折力が低下、また被膜の密着力も低下する問題があった。

Fe-B-R系系焼結磁石の耐食性を改善する方法としては、表面処理によらずに磁石素材そのものの耐食性を改善することも提案されている。例えば、低B組成にすることや(日本金属学会秋季大会

より、すぐれた磁気特性を有する一軸性の磁気異方性を持った、鉄・ボロン・希土類Rを必須元素とする三元化合物の存在を見出し、従来の希土類コバルト磁石の有する最大エネルギー積を大きく越える高い永久磁石特性を有するFe-B-R系磁気異方性焼結磁石を提案した(特公昭61-34242号、特開昭59-89401号、特開昭60-34005号)。

Fe-B-R系磁石は、Sm-Co系磁石に比べて湿度の高い環境では錆易い性質があり、電子機器用の一般的な用途には耐食性改善のため各種の表面処理を施して使用する必要がある。

これまで表面処理としては、Niめっき(特開昭60-54406号、特開昭63-254702号)、樹脂塗装(特開昭60-63901号)、イオンプレーティング(特開昭61-166116号)、電着塗装(特開昭61-130453号、特開昭63-150905号、特開昭63-217601号)等、各種の方法が提案されている。

しかし、これらの方法も種々改善がなされてきたが、なお耐食性が十分でなく苛酷な環境条件での長時間使用ができない問題があった。

(1987年10月)No.604)、Co、Alを添加すること(特開昭63-38555号)等がある。

しかしながら、組成変更前に比べて相対的に耐食性が改善されることはあっても表面処理が不要となるような根本的な改善には到っていない。また、組成の変更によりiHcが低下したり、良好な磁石特性の得られる熱処理条件が厳しくなる等の問題があった。

発明の目的

この発明は、かかる現状に鑑み、上記各問題点を解消、すなわち、Fe-B-R系焼結磁石の組成的改良により、磁石の特性を劣化させることなく耐食性を向上させ、耐食性被膜の剥離や密着力の低下を防止でき、特に、薄物磁石が高温多湿の環境に長時間晒されても安定した耐食性並びに磁石特性を保持できるFe-B-R系焼結永久磁石材料およびその製造方法の提供を目的としている。

発明の概要

この発明は、Fe-B-R系永久磁石において、耐食性の向上を図ることを目的に、組成的な検討を重

ねた結果、Cu及びAlとともに、ハロゲン元素を複合添加することにより、焼結体中のNdに富む粒界析出相に含有されて粒界優先腐食が防止され、これを含みしないものと比較して、材料自体の錆び発生は大きく減少しないが、表面処理による耐食性被膜の密着力が向上して耐候性が著しく向上し、特に、薄物磁石が高温多湿の環境に長時間晒されても、抗折強度の低下がなく安定した耐食性並びに磁石特性を保持できることを知見し、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、

希土類R 13at%~16at%、

但し、RはPr、Nd、Dy、Tbおよび不純物として含まれる他の希土類であり、

$0.8 \leq (\text{Pr} + \text{Nd} + \text{Dy} + \text{Tb}) / \text{R} \leq 1.0$

B 6at%~9at%、

Cu 0.01at%~0.5at%、Al 0.1at%~2at%、

X 0.01at%~1.0at%、

但し、Xはハロゲン元素F、Cl、Br、Iのうち少なくとも1種

(BH)max 20MGOe以上が得られないため、13at%~16at%の範囲とする。

Rが15at%~16at%の範囲は、(BH)maxを低下させることなく、18kOe以上の保磁力が得られ、特に好ましい範囲である。

この発明はRとしてNd,Prだけで高保磁力を得るが、必要に応じて、前記Nd,Prを僅かなDy,Tbで置換することにより、保磁力増加の効果が一層高められる。

Bは、この発明において、20MGOe以上の最大エネルギー積と15kOe以上の保磁力を得るためには、6at%以上の添加が必要であるが、9at%を超えると残留磁束密度の低下が見られるため、6at%~9at%とする。

Cuは、保磁力の向上効果を有しかつ下記ハロゲン元素とともに耐食性の向上効果を有し、かかる効果を得るのに0.01at%以上の添加が必要であるが、0.5at%を越えて添加すると、減磁曲線の角型性の低下をもたらすため、Cuは0.01at%~0.5at%の範囲とする。特に、良好な減磁曲線の角型性が

FeおよびCo 71.5at%~81at%

但し、 $0 \leq \text{Co} / (\text{Fe} + \text{Co}) \leq 0.4$

からなる焼結永久磁石材料である。

また、この発明は、

上記組成の合金粉末の粉碎時に、あるいは微粉碎を完了した合金粉末に、LiXの形でXを添加し、得られた合金粉末を、公知の焼結永久磁石の製造工程、すなわち、磁界中で加圧、成形し、焼結して得られた焼結体を熱処理することを特徴とする焼結永久磁石材料の製造方法である。

成分組成の限定理由

この発明において、希土類RはPr、Nd、Dy、Tbおよび不純物として含まれる他の希土類であり、 $0.8 \leq (\text{Pr} + \text{Nd} + \text{Dy} + \text{Tb}) / \text{R} \leq 1.0$ を満足すればよい、通常はPr、Ndのいずれか1種を用いれば足りるが、原料入手の都合等に応じてこれらの混合物を用いてもよい。

Rは、13at%未満では、この発明の特徴である15kOe以上の高い保磁力が得られず、また、16at%を超えると、残留磁束密度(Br)が低下して

得られるCuの添加範囲は0.02at%~0.09at%である。

Alは、保磁力の向上効果を有しかつ下記ハロゲン元素とともに耐食性の向上効果を有し、かかる効果を得るのに0.1at%以上の添加が必要であるが、2at%を越えて添加すると、最大エネルギー積の低下をもたらすばかりでなく、キュリー温度の大幅な低下により熱的安定性が著しく劣化するため、Alは0.1at%~2at%の範囲とする。

この発明の特徴のひとつであるハロゲン元素Xの添加により、前記Cu,Alとともに焼結体中のNdに富む粒界析出相に含有されて、粒界優先腐食が防止され、すなわち、Cu,AlさらにはC,O₂とハロゲン元素Xを共存するRリッチ二次相がR₂Fe₁₄Bからなる主相の周囲に分散することにより、Rリッチ相が優先的に腐食されることなくR₂Fe₁₄Bも同時に腐食されるようになり、結晶粒が脱落するような粒界腐食が起らないため、表面処理による耐食性被膜の密着力が向上して耐候性が著しく向上する。また、水酸化にともなう粒界析出相の膨張

を抑制し、クラック発生にともなう強度低下を防止する。

また、前記粒界優先腐食の防止には、ハロゲン元素Xの80%以上が、焼結体中のNdに富む粒界析出相に含有される必要がある。

ハロゲン元素Xは、F、Cl、Br、Iのうち少なくとも1種であり、上述の効果を得るには0.01at%以上の添加が必要であるが、1.0at%を越えて添加すると、焼結性が阻害されて磁石特性が劣化するため、0.01at%~1.0at%の範囲とする。

この発明の永久磁石において上記各元素の含有残余をFeが占める。すなわち、71.5at%~81at%の範囲である、また、Feの一部をCoで置換でき、Coは、Fe-B-R系永久磁石のキュリー温度を高め残留磁束密度の温度特性を改善し、耐食性を向上させる効果を有するが、Coを添加するとiHcが低下する難点があり、置換量は $0 \leq \text{Co}/(\text{Fe}+\text{Co}) \leq 0.4$ の範囲が好ましい。

この発明の永久磁石を製造する場合は、その製造工程によりO₂やCが含有される場合がある。す

通常合金溶解後、例えば、鑄造等、アモルファス状態とならない条件で冷却して得た合金鑄塊を粉碎して分級、配合等により合金粉末化してもよく、あるいは希土類酸化物から直接還元法(特開昭59-219404号)によって得た合金粉末を用いることができる。

合金粉末の平均粒度は、0.5~10 μm の範囲とする。すぐれた磁石特性を得るためには、平均粒度1.0~5 μm が最も望ましい。

粉碎は溶媒中で粉碎する湿式粉碎でも、N₂ガス等の雰囲気乾中で粉碎する乾式粉碎のいずれでも可能であるが、より高い保磁力を得るためには粉末粒度の揃った粉末が得られるジェットミルなどによる粉碎が好ましい。

特に、ジェットミルなど合金粉末の粉碎時に、LiXの形でハロゲン元素Xを添加するか、あるいはジェットミルなどで微粉碎された合金粉末に、LiXの形でハロゲン元素Xを添加混合することが好ましく、焼結体中のNdに富む粒界析出相に含有されやすくなり、Liは製造工程中に消失する。

なわち、原料、溶解、粉碎、焼結、熱処理などの各工程から混入する場合があります、O₂は、2000ppm以上の含有は前述の如く粒界優先腐食の防止効果があり、8000ppmを超すと残留磁束密度が低下したり、高い焼結密度が得られる焼結温度も狭くなり、製造性が悪くなるため、2000~8000ppmの含有が好ましい。

また、Cも原料中から混入したり、粉末の成形性を向上させるためにバインダーや潤滑材として添加する場合があるが、200ppm以上の含有は前述の如く粒界優先腐食の防止効果があり、2000ppmを越えると高保磁力(iHc)が得れないため、200~2000ppmの含有が好ましい。

製造方法

この発明による上記組成からなる永久磁石は、後述する方法による磁気異方性焼結磁石としてすぐれた磁石特性を発揮する。

まず、出発原料となるFe-B-R組成の合金粉末を得る。

また、工業生産では吸湿性のないLiXの形で行うのがよく、吸湿性のあるRCl₂、RCl₃、CaCl₂等は、湿気の高い工場環境では吸湿してかたまりとなり流動性が低下するので好ましくない。

また、粉碎工程は、粗粉碎と微粉碎の工程よりなり、ジョークラッシャー、スタンプミル、ディスクミル等により-35mesh程度まで粗粉碎後、ボールミル、アトライター、ジェットミル等により数 μm の微粉碎を行なう。この際、粗粉碎工程終了後、微粉碎前に、ハロゲン元素Xを、LiF、AlF₃等の弗化物、AlX₃、MAlX₃(Mは金属元素K,Ca,Co,Cr等)、Li₂MF₆等のハロゲン化物として添加することもでき、微粉碎工程においてこれらの添加物が微細化されRリッチ相に均一に分散させることができる。

また、ハロゲン元素Xは、LiX、AlX₃、MAlX₃等の粉末と、微粉碎された後の合金粉末と混合することによっても添加できる。

次に合金粉末を成形するが、成形方法は通常の粉末冶金法と同様に行なうことができ、加圧成形

が好ましく、異方性とするためには、例えば、合金粉末を5kOe以上の磁界中で $0.5\sim 3.0\text{ton/cm}^2$ の圧力で加圧する。

成型体の焼結は、通常の還元性ないし非酸化性雰囲気中で所定温度、 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ にて焼結するとよい。

例えば、この成型体を 10^{-2} Torr以下の真空中ないし、 $1\sim 76$ Torr、純度99%以上の不活性ガスないし還元性ガス雰囲気中で $900\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で $0.5\sim 4$ 時間焼結する。

なお、焼結は、所定の結晶粒径、焼結密度が得られるよう温度、時間等の条件を調節して行なう。

焼結体の密度は理論密度(比)の95%以上が磁気特性、耐食性及び抗折強度上好ましく、例えば、焼結温度 $1040\sim 1160^\circ\text{C}$ で、密度 7.2g/cm^3 以上が得られ、これは理論密度の95%以上に相当する。さらに、 $1060\sim 1120^\circ\text{C}$ の焼結では、理論密度比99%以上にも達し、特に好ましい。

(1)厚み1mm以下の薄物磁石に加工して、公知の樹脂コーティングや金属膜等で表面処理後、高温高湿の環境下に暴露した時の抗折強度低下が改善される。

(2)表面処理後、高温多湿の環境に暴露した後、樹脂、金属膜等の耐食性膜の密着強度の低下が改善されすぐれた耐食性を発揮する。

実施例

実施例1

純度97wt%のNd(残部はほとんどPrなどの希土類元素)、
電解鉄(Si、Mn、Cu、Al、Cr各0.005wt%以下)
およびBとして

①市販のフェロボロン(JIS G 2318 FBL1相

当;19.4wt%B、3.2wt%Al、0.74wt%Si、

0.03wt%C、残部その他不純物とFe)、

②不純物の極めて少ない市販の高純度ボロン、
純Cu、純Alを用いて、

$\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_7\text{Cu}_{0.03}\text{Al}_{0.2}$

得られた焼結体を、 $450^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 、0.1時間~10時間の条件で熱処理することを特徴とし、かかる熱処理温度条件は、所要温度に一定に保持してもよく、またかかる温度範囲内であれば、徐冷したり、あるいは、該温度範囲内で多段時効処理とするのもよい。

時効処理は、真空ないし不活性ガスないし還元性ガス雰囲気中で $430^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で、およそ5分から40時間行なう。

また、本系焼結磁石の時効処理として、焼結後一旦 $650\sim 900^\circ\text{C}$ の温度に5分から10時間保持し、上段よりも低い温度で熱処理を行なう2段以上の多段時効処理も有効である。

得られた磁石体表面に、耐食性を高めるため、無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆したり、あるいは樹脂層等を被覆したり、さらにはアルミクロメート処理するなど、耐食性被覆層処理する。

発明の効果

この発明により得られる焼結永久磁石は、

の合金を高周波溶解で溶製後、鋳型に鋳造しインゴットを得た。

これらのインゴットをモーターグラインダで粗粉砕し、ジェットミルで N_2 ガス中で微粉砕を行ない、平均粒度が $2.6\sim 3.3\mu\text{m}$ の微粉末を得た。

この際、インゴットを粗粉砕後、(A)にはLiFを0.1wt%、(B)には何も添加しないでジェットミルで粉砕した。

この原料粉末を10kOeの磁界中で 1.5ton/cm^2 の圧力で加圧成形し、得られた圧粉体を 1080°C 、3時間で焼結し、さらに 600°C で1時間の熱処理を施した。その後、機械加工にて0.2mmの薄物磁石を作成した。

得られた薄物磁石にエポキシ樹脂を $50\mu\text{m}$ 厚みで被覆した後、抗折力を測定し、また 80°C 、90%RHに1000時間晒した後、抗折力を測定した。測定結果を第1表に示す。抗折力試験は下記式による。

第1表に明らかな如く、Fを添加しないと抗折力が大幅に低下したことが分かる。

$$S=3Pl/2bt^2$$

S=抗折力(kg/mm²)、P=折れた時に加わった力(kg)、

t=磁石厚み(mm)、b=磁石断面の幅(mm)

l=磁石の支点間距離

第1表

	抗折力(kg/mm ²)	
	A(本発明)	B(比較例)
80℃×90%RHに暴露前	35±5	35±5
80℃×90%RHに暴露後	30±5	19±6

実施例2

実施例1と同様方法で、

Nd_{14.5}Dy_{0.5}Fe_{bal}B₇Cu_{0.03}Al_{0.2}

の合金を溶製し、加圧成形、焼結、熱処理して磁石化した。

さらに、第2表に示す如く、種々の表面処理を行い、80℃×90%RH、1000時間放置後、耐食性膜

種々ハロゲンXを添加した磁石から

0.2mm×19mm×10mmの薄物磁石を作成し、表面に50_{μm}厚みのエポキシ樹脂を被覆したのち、80℃×90℃RHに1000時間暴露した後の抗折強度を、実施例1と同様の方法で測定した。20kg/mm²以上を○、未満を×で示す。

また、20mm×10mm×8mm寸法の試験片に同様のコーティング後、磁石特性を測定し、PCT試験、60時間、または、80℃×90%RH、1000時間放置後、耐食性膜の密着力を基盤目試験(JIS K5400、ASTMD3359-83)に基いて評価した。評価は耐食性膜に僅かでも欠陥が生じた場合を×とした。

以下余白

の密着力を基盤目試験(JIS K5400、ASTMD3359-83)に基いて評価し、試験結果を第2表に示す。評価は耐食性膜に僅かでも欠陥が生じた場合を×とした。試験片は20mm×10mm×8mmであった。

第2表

耐食性膜(厚み)	A(本発明)	B(比較例)
エポキシ樹脂(70 _{μm})	○	×
Niめっき(20 _{μm})	○	×
Al-Cr(10 _{μm})	○	×
エポキシ樹脂電着(18 _{μm})	○	×

実施例3

実施例1と同様方法で、

Nd₁₀Pr_{4.5}Dy_{0.5}Fe_{bal}B₇Cu_{0.06}Al_{0.05~2.5}X_{0.1~1.2}の合金を溶製し、KAIX₄の形でハロゲンXを微粉碎時に添加し、加圧成形、焼結、熱処理して磁石化した。また、一部は第3表に示す如くハロゲンXを添加しないものを作成した。No.*は比較例である。

第 3 表

No.	組 成 (wt%)				磁 気 特 性		耐 皮 膜 剥 離 性		抗 折 力
	Al	X	O	C	iHc (kOe)	(BH) max (MGOe)	PCT60Hr	80℃×90%RH ×1000Hr	
1*	0.05	Cl 0.1	0.35	0.05	12.0	38.5	×	×	○
2	0.15	Cl 0.1	0.36	0.08	13.5	38.0	○	○	○
3	0.3	Cl 0.1	0.45	0.10	14.5	37.0	○	○	○
4	1.0	Cl 0.1	0.40	0.15	16.5	29.0	○	○	○
5*	2.5	Cl 0.1	0.45	0.10	16.8	24.0	○	○	○
6*	0.3	Cl <0.01	0.35	0.06	14.6	38.5	×	×	×
7	0.3	Cl 0.3	0.40	0.12	12.0	36.5	○	○	○
8	0.3	Cl 0.5	0.43	0.15	10.8	36.0	○	○	○
9*	0.3	Cl 1.3	0.50	0.12	<5.0	<17	○	○	○
10*	0.4	Cl 0.1	0.15	0.10	15.0	36.5	×	×	○
11*	0.3	Cl 0.1	1.2	0.10	<5.0	35.0	○	○	○
12*	0.3	Cl 0.1	0.35	0.01	14.5	39.0	○	×	○
13	0.3	Cl 0.1	0.45	0.3	10.5	36.0	○	○	○
14*	0.3	Cl 0.1	0.50	0.6	<5.0	<27	○	○	○
15	0.3	F 0.1	0.40	0.08	14.5	38.0	○	○	○
16	0.3	F 0.1 Cl 0.1	0.30	0.10	15.5	37.5	○	○	○